発明の名称

アルカリ乾電池

発明の背景

1. 発明の属する技術分野

本発明は、筒形アルカリ乾電池の封止技術に関する。

2. 従来の技術

< 筒形アルカリ乾電池の全体概略構造>

従来の筒形アルカリ乾電池は、例えば図15に示すように、正極端子を兼ねる 有底円筒状の外装缶1の内部(セル室C)に、正極2および負極4と、これらの 間に配置されるセパレータ3と、負極4に挿入される釘状の負極集電棒5と、セ パレータ3および正極2に含浸される電解液(図示せず)とを収容し、セル室C 内の電解液が外部に漏れ出ないように外装缶1の開口端部1aを封口した構成で ある。

<外装缶の缶厚み>

筒形アルカリ乾電池の一つである単三形アルカリ乾電池の外径はJIS規格では13.5~14.5mmと定められているが、電池を使用する機器の電池ホルダの寸法が統一されていて、外径は14.0±0.1mmが事実上の標準となっている。外径が制限されている中で、アルカリ乾電池の内容積(セル容積)を増やして放電容量のアップを図るには、外装缶の恒厚みを減らせば良い。しかし、アルカリ乾電池で一般に使用されているキルド鋼板(アルミキルド鋼板)製の外装缶の缶厚みを薄くすると、加工しにくくなったり、外装缶の輸送過程や電池組み立て時の搬送工程で外装缶が変形したりするなどの問題が起こりやすくなる。このため、現在国内で販売されている単三形アルカリ乾電池の外装缶の缶厚みは、最も薄いものでも0.18mmとなっている。

<封口部分の構造>

筒形アルカリ乾電池における封口部分には、図16に拡大して示すように、内 圧の異常上昇防止用つまり防爆用の安全弁機構を有する樹脂製封口体6と、これ を内周から支える支持手段107と、図中の上方に向けて凸状 (ハット状) に形 成された負極端子板(負極端子) 207とが装着されている。このうち、樹脂製 封口体6は、負極集電棒5を保持するボス部61と、外装街1の内周面と接する外周部62と、一部に防爆用の薄肉部分(安全弁の作動点)63aが設けられてボス部61と外周部62とを連結する連結部63とで構成されている。そして、電池の内圧つまりセル室C内の圧力が所定レベル以上に上昇したときに、連結部63が例えば図中の鎖線で示すように膨張変形し、さらに内圧が上昇したときに図17に示すように防爆用の薄肉部分63aが破断する(すなわち安全弁が作動する)ことにより、内圧を外部に逃がすようになっている。また、樹脂製封口体6は、セル室Cの上方を封鎖して電解液の漏出を防止するとともに、正極集電体となる外装街1と負極集電体端子である負極端子板207との間を電気的に絶縁する。なお、図16および図17において符号107fおよび207fは、セル室C内で発生したガスを外部に放出するためのガス抜き孔をそれぞれ示している

このような樹脂製封口体6は、これの外周部62が支持手段107と外装缶1との間に位置した状態で外装缶1の開口端部1aの周縁部分とともに内側に締め付けられてかしめられることによって、外装缶1の開口端部1a内に装着される(このような封口方法を、この明細書では「横締めによる封口」または「横締め封口」という)。その場合、かしめる力が弱ければ、最初のうちは電池内部の電解液(休酸化カリウムを主成分とする強アルカリ液)が漏れ出なかったとしても、その後の温度変化などによって封口体6と外装缶1との間の密着性が低下し、やがては電池内部の電解液が封口体6と外装缶1との境界部分から外部に浸み出してくる。そこで、従来の筒形アルカリ乾電池においては、封口体6を内周から支える支持手段107として、所要の厚み(通常、0.6~0.75mm程度)を有する金属ワッシャ(中央部に孔を有する円盤状の金属板)が使用されており、封口体6の外周部62を締め付ける際にその内側から金属ワッシャでしっかりとバックアップすることによって、外装缶1の開口端部1aとともに封口体6の外周部62を外側から十分な力でかしめることができるようにしている。

<課題1 (共通の課題) >

上記のような筒形アルカリ乾電池において放電容量をアップさせる一つの方法 は、電池の内容積を増大させることである。本願の各発明は、電池内容積の増大 を通じて放電容量をアップさせることを共通の目的としており、これを前提として さらに以下に述べるような課題を解決しようとするものである。

<課題2>

まず、本願発明者らは、筒形アルカリ乾電池の一つである単三形アルカリ乾電池において内容積の増大による放電容量のアップを図るために、厚み0.18 mm以下の薄い外装缶を用いることを試みた。その結果、種々の改善策を施すことにより、先に述べた外装缶の加工上の困難や輸送時の変形問題については、これらを克服することができた。しかし、外装缶の厚みを0.18 mmよりも薄くした場合には、封口部分のかしめ強度が低下する結果、封口部分から内部の電解液がしみ出るという新たな問題に遭遇した。

電池を組み立てる際、上記の封口体6は、これに負極集電棒5や負極端子板207などを組み付けた後、外装缶1の開口端部1a内に挿入され、その状態で封口体6の外周部62が外周から外装缶1、内周から金属ワッシャ(金属板)107により締め付けられて、かしめられることにより、外装缶1の開口端部1a内に装着される。このとき封口体樹脂が変形し、その弾性力で封口体6の外周部62が外装缶1の内面に押し当てられて密着する。その結果、封口体6の外周部62の表面(外装缶1との接触面)に存在している微小な凹凸から生じる隙間が埋められて、電池内部に収容されているクリーブ性の強い強アルカリ液(電解液)が外部にしみ出すことが防止される。

ところが、厚み0.18 mm以下の薄い外装缶を用いると、厚みが薄くなったぶんだけ外装缶1の強度が低下するために、封口体樹脂の変形を外装缶1で押さえきることができず、その結果として封口体樹脂の間の微小な凹凸から電池内部の電解液が外部にしみ出てしまうのである。特に、電池に急激な温度変化が加わると、材料の膨張・収縮により電解液のしみ出しが起こりやすくなる。本発明者らが行った耐漏液性試験、具体的には30分ごとに−10℃と60℃の温度変化を繰り返す恒温槽に電池を3日間保管したのち封口部分からの漏液の有無を調べる試験においては、外装缶の厚みを0.18 mm以下とした場合に液漏れを生じることが認められ、これを従来の手法で防ぐことはできなかった。

本発明では、放電容量を増加させるために厚みが0.18mm以下の外装缶を用い

た場合でも、急激な温度変化が加わったときに電池内部の電解液が外部に漏れ出ることのないようにする。これが、本発明の目的の一つである。

<課題3>

次に、本願発明者らは電池の内容積の増大を図るために封口部分の厚みに注目した。筒形アルカリ乾電池おいては負極端子板207の中央側の部分つまり端子面の部分を凸形状とすることが事実上の標準となっていることから、封口体6の外周部62を内周から支える支持手段107として金属ワッシャ(以下、金属ワッシャについても必要に応じて符号107を使用する)を備えた図15および図16に示したような従来の封口構造では、金属ワッシャ107を挟んで電池の高さ方向に上下2つの空隙部分、すなわち封口体6の連結部63側の空間 S_1 と負極端子板207側の空間 S_2 とが存在することとなる。このうち、前者の空間 S_1 は内部圧力の上昇に伴う封口体6の連結部63あるいはその薄肉部分63aの変形を許すために必要な部分であるが、後者の空間 S_2 は負極端子板207が表面側に凸形状となっているために形成されるもので、本来は無くても良い無駄な部分である。このような無駄な空間 S_2 が封口部分に存在するため、従来の封口構造では、全体として封口部分の厚みつまり体積が必要以上に大きくならざるを得ず、そのぶんだけ放電容量に直接関係する電池活物質が充填されるセル室Cの容積つまり電池の内容積が制限されるといった問題がある。

そこで、封口部分の容積を必要以上に大きくしないようにするため、金属ワッシャ107を廃止し、その代わりに負極端子板207を、封口体6を内側から支える支持手段として利用することが考えられる。しかしながら、製作コスト上の理由から負極端子板207には金属ワッシャ107よりも厚みの薄いもの(通常は厚み0.4mmのもの)が使用されることから、上記の手法を採用した場合には、封口体6をかしめる際に負極端子板207が変形してしまい、封口体6の外周部62を締め付ける力が充分でなくなる。このため、電池に激しい温度変化を加えたときなどに、外装缶1と封口体6との間を経由して内部の電解液が外部に漏れ出るおそれがある。

本発明では、樹脂製の封口体を備えた筒形アルカリ乾電池において、封口体を 内周から支える支持手段として、負極端子板(負極端子)を兼ねる金属板1枚だ けを使用し、同時にこれの外周部の形状を工夫することにより、封口部分の厚み もしくは体積が必要以上に大きくならないようにして電池の内容積の増大ひいて は電池容量の向上を図り、しかも温度変化等があった場合においても電池内の電 解液が外部に漏出しないようにする。これも、本発明の目的の一つである。 <課題 4 >

また、封口体6を内部から支えるための支持手段を負極端子板のみとした場合には、かしめによって封口部分を形成した後に、負極端子板の高さがばらつくことがある。この高さがばらつく現象を次に詳しく説明する。なお、後述するように負極端子板の外周部に平均曲率半径1mm以下で且つ90度より大きい角度の曲げ部分(湾曲部)を設けると、加工硬化によりかしめが良好に形成され、内部の強アルカリ電解液が外部に流出することが防止できるので、以下では外周部に曲げ加工を施した負極端子板を例にとって説明する。

図11は、そのような負極端子板の一例を示したものである。図示例の負極端子板307は、電池応用機器の端子と接触して電力を供給することを目的とした端子面377と、この端子面377の側面379と、鍔面378の3つの領域に分けてとらえることができる。負極端子板307の外周部に曲げ加工が施されている場合は、鍔面378は、曲げ加工のある部分(湾曲部378b)と、これに比べて平坦な部分(鍔面平坦部)378aとに分けてとらえることができる。

アルカリ乾電池を封口する工程では、負極端子板307と外装缶とに挟まれた 樹脂製封口体を締め付けることを目的として、かしめにより外装缶を塑性変形させるが、このとき径方向への応力成分が負極端子板307に加わる。この応力に より負極端子板307は変形するが、変形は応力と平行な面と、応力と90度に 近い角度をなす面との交点を起点として起こり、図11では点A(端子面377 と端子面側面379との交点)と、点B(端子面側面377と鍔面平坦部378 aとの交点)を支点とする変形となる。変形により、点Bが元の位置により高く なる場合と低くなる場合とがあり、両者で負極端子板307の高さに差がでる。 負極端子板307の高さがかしめ前よりも高くなるか低くなるかは、封口工程の わずかな条件の違いに依存し、カオス的振る舞いを取り不安定である。

電池の高さにばらつきがあると問題である。例えば一つの電池に高さのばらつ

きが0.5mmあると、電池を直列に6個収納する機器では電池の高さの合計に最大 3mmのばらつきが発生し、機器の集電がうまくできなかったり、電池が機器に収 納できない事態が発生する。そのため国内で販売されている単三形アルカリ乾電 池を例にとると、電池の高さは50.00mm±0.05mmにほぼ収まっている。

本発明では、樹脂製封口体を備えたアルカリ乾電池において、樹脂製封口体を 内周から支える支持手段として負極端子板を用いた場合に、封口工程における負 極端子板の変形による寸法のばらつきを、できるだけ低減させる。これも、本発 明の目的の一つである。

<課題5>

アルカリ乾電池を組み立てる際、先に述べたように樹脂製封口体6は、これに 負極集電棒5や負極端子板207などを組み付けた後、外装缶1の開口端部1a 内に挿入され、その状態で封口体6の外周部62が外周から外装缶1、内周から 金属ワッシャ(金属板)107により締め付けられて、かしめられることにより 、外装缶1の開口端部1a内に装着される。このとき封口体樹脂が変形し、その 弾性力で封口体6の外周部62が外装缶1の内面に押し当てられて密着する。

ところが、連結部63の厚みが比較的薄く、しかもその外周部62側の部分とボス部61側の部分との肉厚差があまり大きくない従来の封口体構造では、横締めによる封口時に封口体6あるいはその連結部63が全体的に大きく変形し、連結部63における防爆用の薄肉部分(安全弁の作動点)63aに負担がかかりすぎる。つまり当該薄肉部分63aに応力がかかり過ぎるという問題がある。

本発明では、このような横締め封口時において防爆用の薄肉部分に作用する応力を低減させることにより、安全弁として機能する当該薄肉部分の信頼性を向上させる。これも本発明の目的の一つである。

<課題6>

樹脂製封口体6を備えたアルカリ乾電池において、安全弁が正常に作動すると、内部のガスは金属ワッシャ107や負極端子板207に設けられたガス抜き孔107f、207fを通って外部に抜ける。安全弁は、電池の内圧上昇により封口体6の連結部が上方に撓み、内圧が所定圧以上となったときに、連結部63に設けられている防爆用の薄肉部分63aが剪断されることにより作動する。

しかし、従来の封口体構造によると、連結部63の厚みが比較的薄く、しかもその外周部62側の部分とボス部61側の部分とであまり大きな肉厚差が無かったため、例えば短絡発熱時においては封口体樹脂が軟化し、その結果、安全弁が作動する前に連結部63が伸びて金属ワッシャ107のガス抜き孔107aを塞いでしまったり、また支持手段に金属ワッシャでは負極端子板207を使用した場合には負極端子板207に接触したりして、内部のガスがスムーズに抜けないという問題が生じる。さらに、過放電放置時には、安全弁が正常に作動せずに封口体6が破裂し、これに伴って内容物が飛散したり大きな破裂音が生じたりする

発明の概要

本発明では、樹脂製封口体の形状を変更することにより、安全弁が正常に作動 するようにして、短絡発熱時や過放電放置時における安全性を向上させる。これ も本発明の目的の一つである。

<請求項1に係る発明>

外装缶の厚みを薄くすると、電池の内容積は増加する一方、封口部分での強度 が低下する。しかし、封口部分の缶の厚みは電池の内容積に関係がないことから 、本発明者らは封口部分における缶厚みを胴部分における缶厚みよりも厚くする ことで封口部分のかしめ強度を確保できないかどうか検討した。そのような厚み に差がある缶を製作するには、缶の厚い部分と同じかそれ以上の厚さを有する原 板鋼板を用いる必要がある。このため、封口部と胴部とで厚みに差がある缶では 、厚みの比が大きいほど胴部の塑性変形量が大きく加工硬化が強く働くが、この ような胴部分の加工硬化は封口部分のかしめに好影響を及ぼすものと本発明者ら は考えた。

このようにして単三形アルカリ乾電池に使用される外装缶の厚みについて鋭意 検討した結果、本発明者らは封口部分の缶の厚みを胴部分の缶の厚みよりもある 程度厚くすれば封口部分のかしめ強度を確保でき、その結果として温度変化によ る液のしみ出し現象を防止できることを突き止めた。そして、特に封口部分の缶 の厚みを胴部分の缶の厚みの1.4倍以上とすれば、封口部分のかしめ強度が充分 に確保される結果、温度変化による液のしみ出し現象が確実に防止されることが 判明した。

本発明は、以上の検討を通じて完成したもので、先に述べた課題1および課題2を解決するために、図1に示すように有底円筒状の外装缶1の内部に、正極2 および負極4と、これらの間に配置されるセパレータ3と、電解液とを収容し、外装缶1の開口端部1aに、樹脂製封口体とこれを内周から支える支持手段7とを装着して、外装缶1と支持手段7とで樹脂製封口体6を締め付けることにより封口したアルカリ乾電池において、外装缶1の胴部分Bの厚みを0.18mmより薄くし、外装缶1の封口部分Aの厚みを胴部分Bの厚みの1.4倍以上としたことを特徴とする。また、缶の母材鋼板に厚いものを使用するほど、しごき加工で缶の厚み(缶を形成している壁面の厚み)を薄くするのにコストがかかるので、外装缶1における「封口部分Aの厚み」/「胴部分Bの厚み」は2.5以下が好ましい。外装缶1の胴部分Bの厚みは、一定の強度を確保できるように0.1mm以上とするのが好ましい。

<請求項2、3、4に係る発明>

樹脂製封口体を備えたアルカリ乾電池において、封口体の支持手段として負極端子板を兼ねた金属板を使用した場合、封口体をかしめたときに内側の金属板(負極端子板)の強度が弱いと封口体樹脂を押さえつける力が弱くなり、その結果、封口体と外装缶との間から電解液が漏出する事態を招く。そこで、本発明者らは金属板の外周部に特定の曲げ加工を施し、金属板の加工硬化と、金属板と封口体樹脂との接触面積を増加させることで、先に述べた課題1および課題3を解決した。

すなわち、本発明は、図1および図2に示すように、有底円筒状の外装缶1の 内部に、正極2および負極4と、これらの間に配置されるセパレータ3と、電解 液(図示せず)とを収容し、外装缶1の開口端部1a内に樹脂製封口体6とこれ を内周から支える支持手段とを装着して、外装缶1と支持手段とで樹脂製封口体 6を締め付けることにより封口したアルカリ乾電池において、前記支持手段として、負極端子板を兼ねた1枚の金属板7(以下、負極端子板7ともいう)を使用 し、この負極端子板7の外周部に全周にわたって、外装缶1との間で樹脂製封口 体6を挟持する部分として、負極端子板7をこれの中心を通って厚み方向に切断 したときの断面においてほぼC字状または弧状を呈する平均曲率半径1mm以下の 湾曲部78bを設けたことを特徴とする。なお、湾曲部78bの平均曲率半径r とは、後述するように、湾曲部78b断面の外周を縁取る曲線に対し、曲線上の 各点からの距離の合計が最小となるような円の半径のことを指す(図5~図7参 昭)。

具体的には、例えば図5に示すように、1枚の鋼板からなる負極端子板(金属板)7の外周部に全周にわたって、負極端子板7をこれの中心を通って厚み方向に切断したときの断面において平均曲率半径rが1mm以下で、かつ90度より大きい角度範囲にわたってほぼC字状または弧状に湾曲形成された湾曲部78bを設ける。

負極端子板7が加工硬化によって増加する強度は、負極端子板7を微小領域に 仮想的に分割したときの各微小領域での変形量を全領域にわたって積分した値が 大きいほど増加すると考えられる。したがって、曲げ部分(本発明では湾曲部7 8 b)の曲率半径が大きくなり過ぎると微小領域での変形量が小さくなるので加 工硬化による強度増加が見込めず、逆に曲げ部分の曲率半径が小さすぎると局所 的な変形量が大きくなるが、変形している部分の総体積が小さいために、加工硬 化による強度増加は見込めない。実験的には曲率半径が0.1~1.0 mmの場合に塑 性変形による強度増加が大きかった。

また、湾曲部78bの角度が大きいほど変形の起こる領域の体積が増えるので加工強化による強度増加が大きくなり好ましい。角度が90度以下であれば金属板7の縁が八の字状に広がった形状になり、電池内圧が異常に上昇した時に封口部分が抜けやすいので、90度以上が好ましい。ただし、負極端子板7の湾曲部78bの角度が180度を超えるとプレス加工が困難になり、コストが増大するので、角度は180度以下が好ましい。

湾曲部78bが封口体6と接する角度範囲は大きいほど液の浸み出しを防ぐ面積が大きくなり好ましい。この角度は先述の負極端子板7の湾曲部78bを設ける角度の下限値である90度より大きい程良い。ただし、180度を超えると通常の封口方式では負極端子板7と封口体樹脂の押さえつけが効かなくなるので意味がない。

ここで、本発明でいう湾曲部 78 b を設ける角度範囲とは、例えば図 5 に示すように、湾曲部 78 b を、上記の平均曲率半径 r を半径として有する仮想的な円で近似したときに、この円の中心Q を基準として湾曲部分 7 r の両端がなす角度 θ_1 を意味する。また、湾曲部 78 b と封口体 6 とが接触している部分の角度範囲も同様に、湾曲部 78 b を、上記の平均曲率半径 r を半径として有する仮想的な円で近似したときに、この円の中心Q を基準として、封口体 6 と接触している湾曲部 78 b の当該接触部分の両端がなす角度 θ_0 。を意味する。

本発明では、上記の負極端子板(金属板) 7 として、通常は厚み0.4 mm程度の めっき鋼板を使用する。これは、本発明では、封口体の支持手段である金属板が 負極端子板を兼ねており、負極端子板には、コスト面等で有利な前記のような厚 みを有するめっき鋼板が一般に使用されるからである。

封口体6を支える支持手段としての機能を持つ金属板に負極端子板としての機能を併せ持たせるために、言い換えれば金属板で構成される負極端子板7に支持手段としての機能を持たせるために、負極端子面となる金属板7の中央側の部分(以下、端子面という)は、通常の負極端子板のそれのように、内面側から外面側に向かう方向に凸状、全体としてはハット状に形成する。要するに、負極端子板を兼ねる金属板7は、全体としての形状はハット状であるが、その外周部には、厚み方向の断面形状がほぼC字状または弧状の湾曲部78bが設けられており、この湾曲部78bの平均曲率半径rが1mm以下で、当該湾曲部78bにおいて封口体6と前記の角度範囲にわたって接触している構成とするのである。<<詰求項5、6、7に係る発明>

先に述べた課題1および課題4を解決するために、本発明者らは、樹脂製封口体の支持手段として負極端子板を使用したアルカリ乾電池において、封口の前後で負極端子板の高さが高くなるか低くなるか、どちらか片方となるようにする条件を鋭意検討した。その結果、鍔面平坦部を端子面に対して平行とするのではなく、傾斜を付ければ負極端子板がどちらの形状になるかコントロールできることを見いだした。すなわち、鍔面平坦部と端子面側面とのなす角度が大きくなるように鍔面に傾斜を付ければ、封口後の負極端子板の高さは元の高さより必ず高くなり、傾斜が逆であれば端子板の高さは必ず低くなるのである。

<請求項8に係る発明>

具体的には、例えば図1および図2に示すように、有底円筒状の外装缶1の内 部に、正極2および負極4と、これらの間に配置されるセパレータ3と、電解液 (図示せず) とを収容し、外装缶1の開口端部1a内に、樹脂製封口体6とこれ を内周から支える支持手段7とを装着して、外装缶1と支持手段7とで樹脂製封 口体6を締め付けることにより封口したアルカリ乾電池において、本発明は、次 のように構成した。すなわち、前記支持手段として例えば図3および図4に示す ような負極端子板7 (支持手段と同一符号を使用)を使用する。この負極端子板 7は、凸状に形成された中央部の端子面77と、この端子面77を垂直に貫く方 向から見て端子面77を取り囲むように形成された外周部の鍔面78とを有する 。そして、鍔面78の内周側に平坦部(鍔面平坦部)78aを設け、この鍔面平 坦部78aと端子面77とが平行でない構成とする。この場合、負極端子板7の 端子面77と鍔面平坦部78aとのなす角度αを4度以上、特に4~20度とす るのが好ましい。これは、端子面77と鍔面平坦部78aとのなす角度αが4度 より大きければ封口後に負極端子板7の高さが高くなるほうに統一されるが、こ の角度 α が 2 0 度を超えると負極端子板 7 の高さが大きくなり、設計の自由度が 減少するからである。

なお、本明細書でいう鍔面平坦部 $7 \, 8 \, a \, b$ は、必ずしも曲率無限大の平面だけに限定されるものではなく、大きな曲率半径をもった緩い湾曲面であっても構わない。この場合、鍔面平坦部 $7 \, 8 \, a \, o$ 傾斜とは、湾曲面の両端にある $2 \, c$ の変曲点を結ぶ平面と端子面 $7 \, c$ のなす角度 $\alpha \, b$ を指す(図 $4 \, b$ 無)。

樹脂製封口体の支持手段に負極端子板を使用したアルカリ乾電池において、これの横縮め封口時に樹脂製封口体に設けられた防爆用の薄肉部分に負担がかかるのは、従来の封口体では、連結部の肉厚が防爆用の薄肉部分以外は比較的一様で、連結部に作用する応力を当該連結部全体で受ける構造となっており、結果的に防爆用の薄肉部分に応力が集中する構造となっていたからであると思われる。

そこで、本発明では、先に述べた課題1および課題5を解決するために、樹脂 製封口体の支持手段に負極端子板を使用したアルカリ乾電池において、封口体の 連結部に横締め封口時における応力の一部を吸収する相対的に薄肉状の応力吸収 部を設けることより、防爆用の薄肉部分への応力集中を防止する。具体的には、本発明は、図1に示すように有底円筒状の外装缶1の内部に、正極2および負極4と、これらの間に配置されるセパレータ3と、電解液(図示せず)とを収容し、外装缶1の開口端部1a内に、樹脂製封口体6とこれを内周から支える支持手段とを装着して、外装缶1と支持手段とで樹脂製封口体6を締め付けることにより外装缶1の開口端部1aを封口したアルカリ乾電池において、以下の構成としたものである。

すなわち、まず放電容量の増大を図るために、図2に拡大して示すように前記支持手段として、負極端子板を兼ねた1枚の金属板7(負極端子板7)を使用する。その上で、前記樹脂製封口体6については、負極4の中心部に挿入される負極集電棒5を保持するボス部61と、前記負極端子板(支持手段7)によって内周から支えられて外装缶1の内周面と接する外周部62と、ボス部61と外周部62とを連結する連結部63とを具備した構成とする。この樹脂製封口体6の連結部63には、前記ボス部61側の付け根部分に防爆用の薄肉部分63aを設ける。そして、横締め封口時における防爆用の薄肉部分63aへの負担を軽減するために、連結部63における前記外周部62側の付け根部分に、外装缶1の開口端部1aを封口すべく樹脂製封口体6を締め付けたときに前記防爆用の薄肉部分63aに応力が集中しないように当該連結部63に作用する応力の一部を吸収する応力吸収部63cを設ける。この応力吸収部63cは、これの直ぐ内周側に位置する部分63dに比べて肉厚が不連続に薄くなるように且つ前記内周側に位置する部分63dとの間に段差を有するように形成する。

<請求項9に係る発明>

短絡発熱等による高温時や過放電放置時に樹脂製封口体における安全弁が正常 に作動しないのは、安全弁が作動する前、すなわち連結部における防爆用の薄肉 部分が破断する前に、封口体の連結部がドーム状に大きく膨らみ、その状態で金 属ワッシャあるいは負極端子板(金属ワッシャを設けない場合)に接触してしま うからであると考えられる。つまり、本来ならば金属ワッシャあるいは負極端子 板に接触する前に封口体の連結部における防爆用の薄肉部分が破断しなければな らないのに、封口体の連結部の肉厚が全体的に比較的薄い等の形状上あるいは構 造上の理由により連結部がドーム状に変形し、薄肉部分の破断が起こる前にドーム状となった連結部が破裂してしまうのである。

そこで、本発明では、先に述べた課題1および課題6を解決するために、樹脂製封口体の支持手段に負極端子板を使用したアルカリ乾電池において、樹脂製封口体の形状を変更することにより、安全弁が正常に作動するようにして、短絡高温時や過放電放置時における安全性を向上させる。具体的には、本発明は、図1に示すにように有底円筒状の外装缶1の内部に、正極2および負極4と、これらの間に配置されるセパレータ3と、電解液(図示せず)とを収容し、外装缶1の開口端部1a内に、樹脂製封口体6とこれを内周から支える支持手段とを装着して、外装缶1と支持手段とで樹脂製封口体6を締め付けることにより外装缶1の開口端部1aを封口したアルカリ乾電池において、以下の構成としたものである

すなわち、まず放電容量の増大を図るために、図2に拡大して示すように前記支持手段として、負極端子板を兼ねた1枚の金属板7 (負極端子板7)を使用する。その上で、前記樹脂製封口体6については、負極4の中心部に挿入される負極集電棒5を保持するボス部61と、前記負極端子板(支持手段)7によって内周から支えられて外装缶1の内周面と接する外周部62と、ボス部61と外周部62とを連結する連結部63とを具備した構成とする。樹脂製封口体6の連結部63は、前記ボス部61側の付け根部分に防爆用の薄肉部分63aを設ける。この薄肉部分63aは、これを取り囲んでいる直ぐ外側の部分63bに比べて肉厚が不連続に薄くなるように且つ前記外側の部分63bとの間に段差を有するように形成する。

<請求項10、11に係る各発明>

請求項10および11に係る各発明は、上述した請求項8、9の両発明を組み合わせることで、安全弁の信頼性をより一層向上させようとするものである。すなわち、前記のようなボス部61と外周部62と連結部63とを具備した樹脂製封口体6を有するアルカリ乾電池において、樹脂製封口体6の連結部63における前記ボス部61側の付け根部分に、これを取り囲んでいる直ぐ外側の第1肉厚部分63bに比べて肉厚が不連続に薄くなるように且つ第1肉厚部分63bとの

間に段差を有するように形成された防爆用の薄肉部分63 a を設けたこと、および連結部63における前記外周部62側の付け根部分に、外装街1の開口端部1 a を封口すべく樹脂製封口体6を締め付けたときに前記防爆用の薄肉部分63 a に応力が集中しないように当該連結部63に作用する応力の一部を吸収する応力吸収部63cを設け、この応力吸収部63cを、これの直ぐ内周側に位置する第2肉厚部分63dに比べて肉厚が不連続に薄くなるように且つ第2肉厚部分63dとの間に段差を有するように形成したことを特徴とするものである。

この場合、第1肉厚部分63bの肉厚を0.4~0.5mmとし、第2肉圧部分63dの肉厚を第1肉厚部分63bの肉厚の2.5~3.0倍に設定するのが望ましい(請求項11)。樹脂製封口体6の支持手段に負極端子板7を使用した単三形アルカリ乾電池においては、封口体6の連結部63が負極端子板7に接触するまでの機み量(変位量)は1.2mmである。樹脂製封口体(例えば6,6ナイロン製封口体)6において、第1肉厚部分63bおよび第2肉厚部分63dの各肉厚を前記のように比較的厚目に設定しておくと、温度150~200℃の条件で連結部63の撓み量を1.2mm以下、連結部63の内部応力を100mmNs(従来構造の約60%)以下にすることができる。これにより、高温時(150~200℃)に防爆用の薄肉部分63aが酸断する前に封口体6がボーム状に膨らんで負極端子板7に接触したり過放電放置時に封口体6が破断したりする事態を防止できる。発明の効果

<請求項1に係る発明>

請求項1に係る発明によれば、外装缶の封口部分の缶厚みを胴部分の缶厚みの 1.4倍以上としたので、外装缶の胴部分の厚みを0.18mm以下と薄くしたにもか かわらず、温度変化による液のしみ出し現象を確実に防止することができる。し たがって、外装缶の胴部分の厚みを薄くして電池内容積を増加させ、ひいては放 電容量をアップさせたアルカリ乾電池においても良好な耐漏液性を確保すること が可能となる。

<請求項2、3、4に係る発明>

請求項2、3、4に係る発明によれば、樹脂製の封口体を備えた筒形アルカリ 乾電池において、封口体を内周から支える支持手段として、負極端子を兼ねる金 属板1枚だけを使用し、同時にこれの外周部に所定の湾曲部を形成したことにより、電池の実質的な内容積を増大させることができるでけでなく、封口部分における耐漏液性(液密性もしくはシール性)も高めることができる。これにより、高容量で、しかも温度変化等があった場合においても液漏れの生じないアルカリ乾電池を実現できることとなる。

<請求項5、6、7に係る発明>

請求項5、6、7に係る発明によれば、樹脂製封口体を備えたアルカリ乾電池 において、樹脂製封口体を内周から支える支持手段として負極端子板を用いた場 合に、封口工程で負極端子板が変形しても、この変形による電池の高さ方向寸法 のばらつきを抑制することができる。

<請求項8に係る発明>

請求項8に係る発明によれば、樹脂製封口体を備えたアルカリ乾電池において 、横締め封口時に封口体における防爆用の薄肉部分への応力集中を回避すること ができ、薄肉部分の自担を軽減することができる。

<請求項9、10、11に係る発明>

請求項9、10、11に係る発明によれば、樹脂製封口体を備えたアルカリ乾 電池において、封口体の破裂、これに伴う内容物の飛散および大きな破裂音の発 生、封口体によるガス抜き孔の閉塞を防止でき、安全弁の信頼性、ひいては安全 性を高めることができる。

図面の簡単な説明

本発明の種々の対象、特徴及び利点は、添付の図面を参照しつつ以下で説明される好ましい実施の形態により明らかにされるであろう。

図1は、本発明を適用したアルカリ乾電池の全体構造を示す断面図である。 図2は、図1の単三形アルカリ乾電池の封口部分を拡大して示す部分拡大図で ある。

図3は、本発明で用いられる負極端子板(金属板)の一例を示す平面図である

図4は、図3の負極端子板の断面構造を示す縦断面図である。

図5は、負極端子板の他の一例を示すもので、その周辺部分の構造を一部省略

および簡略化して示す断面図である。

図6は、負極端子板の別の例を示すもので、その周辺部分の構造を一部省略お よび簡略化して示す断面図である。

図7は、負極端子板のさらに別の例を示すもので、その周辺部分の構造を一部 省略および簡略化して示す断面図である。

図8は、本発明の比較例3で用いた金属板の周辺部分の構造を一部省略および 簡略化して示す断面図である。

図9は、比較例4で用いた金属板の周辺部分の構造を一部省略および簡略化して示す断面図である。

図10は、比較例6で用いた金属板の周辺部分の構造を一部省略および簡略化 して示す断面図である。

図11は、封口工程で生じる問題点を説明するために用いた負極端子板を示す 縦断面図である。

図12は、本発明の実施例10で用いた樹脂製封口体の構造を示す縦断面図である。

図13は、比較例9で用いた樹脂製封口体の構造を示す縦断面図である。

図14は、本発明の実施例10において行った実験条件を記載した説明図である。

図15は、従来のアルカリ乾電池(単三形アルカリ乾電池)の一般的な構造を 示寸断面図である。

図16は、図15のアルカリ乾電池における封口部分を拡大して示す部分拡大 図である。

図17は、従来のアルカリ乾電池(単三形)において封口体の連結部が金属板 (金属ワッシャ)のガス抜き孔を塞いだ状態を示す模式図である。

好ましい実施の形態の詳細な説明

以下、図面を参照して本発明に係る好ましい実施形態について説明する。なお 、図面において、同一の符号は同様のものを示す。

図1は、本発明を単三形アルカリ乾電池(以下、単にアルカリ乾電池または電 池ともいう)に適用した例を示したものである。このアルカリ乾電池は、正極端 子を兼ねる有底円筒状の外装缶1と、この外装缶1内(セル室C内)に収容された円筒状の正極2と、この正極2の中空部内に配置されたコップ状の不織布からなるセパレータ3と、このセパレータ3内に充填されたペースト状の負極4と、この負極4内に挿入された釘状の負極集電棒(負極集電体)5と、セパレータ3 および正極2に含浸された水酸化カリウム水溶液を主成分とする電解液(図示せず)とを有し、外装缶1の開口端部1a側を封口した構成である。外装缶1の底部には、凸状の正極端子部分1bが形成されている。ここで、図1中の符号Aは外装缶1の封口部分を示し、符号Bは外装缶1の胴部分を示す。さらに詳しくは、図1に示した状態において、外装缶1の封口部分Aとは、グルーブによる変形で外装缶1の外形がもとの寸法より小さくなる部分から上の部分を指し、胴部分Bとはそれより下の部分を指す。

そして、本発明を適用した上記のアルカリ乾電池においては、外装缶の胴部分 Aにおける缶厚み (肉厚) が0.18mm以下とされ、かつ封止部分Bにおける缶厚 みが胴部分Aにおける缶厚みの1.4倍以上に設定されている。

外装缶1内に収容された円筒状の正極2は、二酸化マンガンと黒鉛(導電材料)との混合物で構成されている。上記のアルカリ乾電池においては、この二酸化マンガンと黒鉛(導電材料)とを混合して正極2を成形する際に、水酸化カリウム濃度を高めたアルカリ電解液が用いられている。これは、水酸化カリウム濃度を高めたアルカリ電解液を用いて正極2を成形することで、正極2となる成形体の強度を高めることができるからである。その結果、二酸化マンガンや黒鉛(導電材料)を結合するためのバインダー(結合剤樹脂)を使用する必要がなくなり、その分だけ放電特性に関係する材料の充填率を高めることができるので、電池の放電特性が改善されることとなる。また、外装缶1内に収容された正極2の強度が高まることで、外装缶1に上記のような肉厚の薄い鋼板を使用した場合であっても外力による変形を受けにくくなる。

外装缶1の開口端部1a内、すなわち封口部分A内には、防爆用の安全弁機構 を有する例えばポリアミドやポリプロピレン等の樹脂(図示例では6,6ナイロン)からなる封口体6と、これを内周から支える支持手段であり且つ負極端子板 を兼ねた一枚の金属板7(負極端子板7)と、外装缶1の開口端部1aと負極端 子板7との間を電気的に絶縁する鍔付き短筒状の樹脂体からなる絶縁板8とが装 着されている。

封口体6は、図2に拡大して示すように、負極集電棒5が挿通される孔61a を有するボス部61と、外装缶1の内周面と接する外周部62と、ボス部61と 外周部62とを連結し且つ前者から後者に至る面を封鎖する連結部63とで構成 されている。そして、この封口体6によって、電池活物質の収容されているセル 室Cを閉じてセル室C内の電解液の外部への漏出を防止し、かつ負極端子板7と 外装缶1との間を前記の絶縁板8とともに電気的に絶縁するようになっている。

對口体6の連結部63におけるボヌ部61側の付け根部分には、防爆用の安全 弁機構を構成する薄肉部分63aが設けられている。この薄肉部分63aは、電 池の内圧が所定レベル以上に上昇したときに連結部63が図中の上方側に変形し 、さらに内圧が上昇したときに当該薄肉部分63aが破断することにより、内圧 の一部を負極端子板7の後述するガス抜き孔を介してセル室C外に開放する機能 を果たすものである。ところが、従来の封口体では、防爆用の薄肉部分とこれの 直ぐ外側の部分との間の肉厚があまり大きくなく、しかも連結部の肉厚が比較的 薄く且つ一様であったために、高温短絡時に薄肉部分が破断する前にドーム状に 膨張したまま負極端子板に接触してガス抜き孔を塞いでしまったり、過放電放置 時に薄肉部分が剪断されるよりも前にドーム状に膨らんだ連結部が破裂したりす る可能性が全くないとは言い切れなかった。そこで、このような問題が生じない ようにするため、本発明のアルカリ乾電池に備えられた封口体6では、連結部6 3に設けた防爆用の薄肉部分63aが、これを取り囲んでいる直ぐ外側の部分 (第1肉厚部分)63bに比べて肉厚が不連続に薄くなるように且つ第1肉厚部分 63bとの間に所定の段差を有するように形成されている。

封口体6の連結部63における外周部62側の付け根部分には、比較的薄肉の 応力吸収部63cが設けられている。この応力吸収部63cは、これの直ぐ内周 側に位置する部分(第2肉厚部分)63dに比べて肉厚が不連続に薄くなるよう に且つ第2肉厚部分63dとの間に段差を有するように形成されている。これに より、外装近1の開口端部1aを封口すべく封口体6を締め付けたときに連結部 63に作用する応力の一部を吸収して、防爆用の薄肉部分63aへの応力集中を 防止する。

封口体6の連結部63における第1肉厚部分63bから第2肉厚部分63dに至る部分は、第1肉厚部分63bから第2肉厚部分63dに行くに従って肉厚が連続的に厚くなるように形成されている。図示例の封口体6では、第1肉厚部分63bの肉厚は0.4~0.5mmであり、第2肉圧部分63dの肉厚は第1肉厚部分63bの肉厚の2.5~3.0倍とされている。そして、このような連結部63の形状と、従来のものと比べた場合の連結部63の厚肉化と、第1肉厚部分63bとの間に所定の改差を有する防爆用の薄肉部分63aの構造とが相まって、上述した高温短絡時や過放電放置時における不具合をさらに確実に防止できるようになっている。

封口体6のボス部61においては、負極集電棒5が挿通された孔61aの図2中の上端部分が、これ以外の孔部分の内径よりも大きな内径を有する大径孔部分61bとされており、負極集電棒5を挿通セットした図示状態において負極集電棒5の大径端部5aがボス部61の大径孔部分61bに嵌合して、当該大径端部5aの上端がボス部61の上端面から僅かに突出した状態またはそれと略面一の状態となっている。図2においてボス部61の周壁部分は外周部62のそれに比べて肉厚が厚くされているが、これは、封口時に外周部62がかしめられて変形する部分であるのに対し、ボス部61はこれに挿通された負極集電棒5とともに負極端子板7の中央部分の裏面側にあってこの部分が外力によって内側にへこんだりしないように負極端子板7を裏面側から支える役目をも持っているからである。

一方、負極端子板7は、一枚の鋼板で構成されており、図3および図4に単体で示すように、凸状に形成された中央部の端子面77と、この端子面77を垂直に貫く方向から見て端子面77を取り囲むように形成された外周部の鍔面78と、端子面77の外周から鍔面78の内周に至る円筒状の端子面側面79とからなる。このうち端子面77には、これの中心部を取り囲むように僅かに凹んだ平面視で円形の凹み77aが形成されており、この凹み77aが取り囲んでいる中央部分の裏面側に負極集電棒5の大径端部5aがスポット溶接等により接合されている(図2参照)。

負極端子板 7 における鍔面 7 8 は、内周側の平坦部 7 8 a と、封口体 6 をかしめる際にこれの外周 6 2 を内周からしっかりと支える目的で当該負極端子板 7 の全周にわたって設けられた外周側の湾曲部 7 8 b とからなる。内周側の平坦部 7 8 a は、図 4 に示した厚み方向の断面において、外周側の湾曲部 7 8 b に比べて相対的に平坦な形状を有する。そして、この平坦部 7 8 a が端子面 7 7 a に対して、外側に下る方向に 4 度以上傾斜した構造とされていることにより、封口工程での負極端子板 7 の変形による高さ方向寸法のばらつきを低減させるようになっている。なお、図示例は、鍔面平坦部 7 8 a と端子面 7 7 とのなす角度 α 、すなわち鍔面平坦部 7 8 a の外周端(湾曲部 7 8 b 側)にある変曲点と内周端(端子面側面側 7 9 側)にある変曲点とを結ぶ平面と、端子面 7 7 とのなす角度 α を8度としたものである。

負極端子板7の外周側に設けられた湾曲部78bは、先の「課題を解決するための手段」の項で述べたように、負極端子板7をこれの中心を通って厚み方向に切断したときの断面において、平均曲率半径が1mm以下で、かつ90度より大きい角度範囲にわたってほぼC字状または弧状に湾曲形成されており、しかもその外周側が、すでに説明した意味において90度より大きい角度範囲にわたって封口体6の外周部62が、これの内周側と位置する負極端子板7の湾曲部78bと、外周側に位置する外装缶1の開口端部1aとでかしめられて締め付けられていることにより、図2に示したように封口体6が外装缶1の開口端部1a内の所定位置に装着され、この状態でセル室C内の上方が封口されるとともに、封口体6の連結部63と負極端子板7との間に安全弁(薄肉部分63a)の動作を確保するための所要の空間が形成された構造となっている。なお、図3および図4中の符号7fはセル室内で発生したガスを安全弁の作動時に外部に逃がすためのガス抜き孔を示す。

なお、上記の湾曲部78bが設けられている角度範囲とは、負極端子板7の他の例を示す図5に記載したように、湾曲部78bを、上記の平均曲率半径rを半径として有する仮想的な円で近似したときに、この円の中心Oを基準として湾曲部78bの両端がなす角度θ、を意味する。湾曲部78bと封口体6とが接触し

ている部分の角度範囲も同様に、湾曲部 7 8 b を、上記の平均曲率半径 r を半径 として有する仮想的な円で近似したときに、この円の中心 O を基準として、封口体 6 と接触している湾曲部 7 8 b の当該接触部分の両端がなす角度 θ。を意味する。

一方、鍔付き短筒状の樹脂体からなる絶縁板8は、封口体6が装着された後に 、負極端子板7の端子面77と外装缶1の開口端および封口体6の外周部62の 一端との間に形成された隙間部分に、当該絶縁板8における短筒部分8aを嵌め 込むことで図示した所定位置に取り付けられており、これによって負極端子板7 と外装缶1との間を電気的に絶縁している。

なお、負極端子板(金属板) 7の外周側に設ける湾曲部 7 8 b は、先に述べた 平均曲率半径 r と 角度範囲 θ_1 · θ_2 の条件を満たしてさえいれば、その曲げ方 や曲げ方向は問わない。図 5 ないし図 7 は、湾曲部 7 8 b の他の例を示したもの である。このうちの図 5 は、負極端子板 7 の端子面 7 a と同じ方向もしくは同じ側に凸となるように湾曲部 7 8 b を形成した例を示す。図 6 は、負極端子板 7 の 半径方向の外方に向けて凸となるように湾曲部 7 8 b を形成した例を示す。図 7 は、負極端子板 7 の外周部を端子面 7 7 の突出方向とは反対側の方向にいったん曲げ、そこからさらに逆向きに湾曲させて外周側が封口体 6 の外周部 6 2 と所定状態で接するように湾曲部 7 8 b を形成した例を示す。また、負極端子板 7 には、例えば電池を落としたときや端子面 7 7 を外部から強く押したときにも簡単にはへこまないようにしたり、封口体 6 のかしめ時に負極端子板 7 全体が変形しないようにしたりする目的で、中央部に設けた凹み 7 7 a と同じような凹凸を同心円状に設けてもよい。

筒形アルカリ乾電池において、樹脂製の封口体を内周から支える支持手段として従来から用いられている金属ワッシャを廃止し、その代わりに、図1ないし図5に示したような負極端子板(金属板)7を使用して、この負極端子板7と外装缶1との間に封口体6の外周部を挟んでかしめれば、封口部分の厚みを次の二つの理由から薄くすることができる。

第一に、金属ワッシャを廃止することで、封口部分を少なくとも金属ワッシャ の厚みぶんだけ薄くすることができる。国内で製造されている、金属ワッシャで 封口体を押さえる手法を採っている単3形アルカリ乾電池を例に取ると、0.6 mm 以上、0.75mm程度の厚みの金属ワッシャが用いられており、この金属ワッシャ を廃止することで少なくともこの厚みぶんだけ封口部分の厚みを薄くすることが できる。

第二に、封口体6の連結部63が内圧で変形するための空間を特に設ける必要 が無くなることが挙げられる。このことをさらに詳しく述べる。

封口体 6 は、通常、ナイロンやポリプロピレン等でできており、その一部に防爆用の薄肉部分が設けられていることはすでに述べた通りである。何らかの理由で電池の内圧が高くなったときには、例えば図 1 6 に示したような封口体 6 は同図に鎖線で示したように変形し、内圧がさらに高くなると連結部 6 3 の薄肉部分 6 3 a がちぎれて内圧の一部を放出することにより、内圧の上昇を防止する。図 1 6 および図 1 7 に示した従来のアルカリ乾電池では、封口体 6 の薄肉部分 6 3 a と金属ワッシャ 1 0 7 との間に隙間(空間 \mathbf{S}_1)が設けられているが、もしこの隙間が小さければ内圧が高くなったときに、変形した封口体 6 の連結部 6 3 あるいは薄肉部分 6 3 a が金属ワッシャ 1 0 7 に押さえつけられて変形できなくなり、どんなに内圧が高くなっても薄肉部分 6 3 a がちぎれなくなるので、内圧を開放することができなくなる。このため、封口体 6 の薄肉部分(安全弁の作動点)6 3 a と、封口体 6 を支える金属ワッシャ 1 0 7 との間には、ある程度の間隔を設けることが必要であり、国内で製造されている単 3 形アルカリ乾電池を例に取ると、通常、1.0~1.5 mm程度の間隔が設けられている。

さて、図15および図16に示したように、アルカリ乾電池の負極端子板207を凸形形状とすることは事実上の標準となっているが、封口体6をかしめるために支持手段として金属ワッシャを用いた場合には、先に述べたように金属ワッシャ107と負極端子板207との間に電池にとって何ら必要のない無駄な空間 S_2 が生じる。しかし、本発明におけるように金属ワッシャを廃止して、図1ないし図7に例示したような負極端子板(金属板)7を支持手段として用いると、従来においては無駄であった上記の空間 S_2 を封口体6の変形に必要な空間に利用できるので、全体として封口部分の厚みを薄くすることができるのである。

上記の理由から、図1ないし図7に示すように、封口体6を内部から支える支

持手段としての金属板を負極端子板7のみとし、かつこの負極端子板の厚みを従来の金属ワッシャのそれよりも薄くする (例えば0.3~0.7mmにする) ことで封口部分の体積を減らすことができ、これによって電池の内容積 (セル室Cの容積) を大きくすることが可能となる。図1・図2に示した例でいうと、図1の構造では封口部分Aは、電池の高さに対し10%以上の厚み(電池高さ方向における厚み)を持つのに対し、図2の構造では封口部分の厚みは電池高さの8%に抑えられ、その結果、電池内容積が4%増加した。この増加体積に電池活物質を充填すれば電池の容量は4%増加するし、空隙のまま残しても、電池内部でガスが発生したときの圧力上昇緩和のアブソーバーとして機能するので安全上有効に活用される。

加えて、このアルカリ乾電池においては、負極端子板7における端子面77と 鍔面平坦部78に4度以上の傾斜が設けられていることにより、封口後の負極端 子板7は全てもとの高さより高くなるように変形するようになる。これにより、 封口工程で負極端子板7が変形して寸法がばらつくといった問題を解消すること ができる。

ただし、金属ワッシャを廃止して、その代わりに負極端子板でもある金属板を使用しただけでは、電池に激しい温度変化を加えたときなどに外装缶と封口体との間を経由して内部の強アルカリ電解液が漏れ出るおそれがある。封口体を内側から押さえる支持手段としての金属板が薄くなったことで、かしめる時に負極端子板が変形してしまい、封口体を押さえつける力が充分でなくなるからである。

このような変形は、本発明における負極端子板7のように、これの外周部に平均曲率半径が1mm以下のほぼC字状または孤状の断面形状を有する湾曲部78bを設け、この湾曲部78bを封口体6と所定の角度範囲にわたって接触させることによって防止できる。この湾曲部78bの形成に伴う加工硬化によって負極端子板7が変形しにくくなるのみならず、外装缶1を介して封口体6に加えられる押しつけ力が負極端子板7の外周部に作用しても、封口体6と比較的広い角度範囲にわたって接触する湾曲部78bを介して負極端子板全体で封口体6がしっかりとバックアップされるからである。したがって、外装缶1の開口端部1aの周縁部分を内側に曲げて負極端子板7との間で封口体6を強い力で締め付けること

ができ、その結果、外装缶1と封口体6との間の密着性、つまりは耐漏液性(液密性)を高めることができる。しかも、負極端子板7の湾曲部78bは、封口体6がかしめられた状態で封口体6と90度よりも大きい角度範囲にわたって接触していることで、封口体6と外装缶1との接触面積も比較的大きくなるから、これによっても封口体6と外装缶1との境界部分に充分な耐漏液性を付与することができる。

以上に加えて、本発明のアルカリ乾電池においては、以下に述べるように、樹脂製封口体6の形状ないし構造を改良したことによって、封口体6の連結部63 に設けた防爆用の薄肉部分63aにより構成される安全弁を確実かつ正常に作動させることができ、その信頼性や安全性を高めることができる。

まず、封口体6の連結部63における外周部62側の付け根部分に応力吸収部63cを設け、この応力吸収部63cで、横締め封口時に連結部63に作用する応力の一部を吸収するようにしたことにより、横締め封口時における防爆用の薄肉部分63aへの応力集中を防止できる。これにより、安全弁の作動圧が変動することを抑制でき、そのぶんだけ安全弁の信頼性を高めることができる。

次に、封口体6の連結部63におけるボス部61側の付け根部分に、これを取り囲んでいる直ぐ外側の部分(第1肉厚部分)63bに比べて肉厚が不連続に薄くなるように且つ前記第1肉厚部分63bとの間に段差を有するように形成された防燥用の薄肉部分63aを設けたことにより、短絡高温時や過放電放置時において当該薄肉部分63aが確実に剪断されるようになる。すなわち、短絡時の発熱による封口体樹脂の軟化と電池内圧の上昇とにより連結部63の変形が起きる場合には、防燥用の薄肉部分63aに応力が集中することにより、連結部63のドーム状変形による負極端子板7への接触が起こる前に薄肉部分63aが剪断破壊されて内圧が開放される。また、過放電放置時には発熱による封口体樹脂の軟化は生じないが、内圧の上昇により連結部63に応力が作用するから、この場合も上記の薄肉部分63aへの応力集中により、連結部63の破断が起こる前に薄肉部分63aが剪撕破壊されて内圧が開放される。こうして短絡高温時や過放電放置時に安全弁が正常の作動することにより、封口体6の連結部63が破裂することなく内圧が開放されるから、連結部63の破裂により生じる内容物の飛散やことなく内圧が開放されるから、連結63の破裂により生じる内容物の飛散や

破裂音の発生を防止することができる。

特に、封口体6の連結部63における第1肉厚部分63 bから第2肉厚部分63 dに至る部分を、前者から後者に行くに従って肉厚が連続的に厚くなるように形成し、第1肉厚部分63 bの肉厚を0.4~0.5 mm、第2肉圧部分63 dの肉厚を第1肉厚部分63 bの肉厚の2.5~3.0倍とした場合には、このような連結部63の厚肉形状と、第1肉厚部分63 bとの間に所定の段差を有する防爆用の薄肉部分63 aの構造とが相まって、高温短絡時や過放電放置時における封口体6の破裂を確実に防止することが可能となる。

以下において本発明の実施例を説明するが、もちろん本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下でいう「%」は、特に断らない限り全て「重量パーセント(wt%)」を意味する。

<実施例1~4>

板厚0.25 mmのキルド鋼板を深絞り加工によって単三形アルカリ乾電池用の外装缶に形成した。このとき、封口部分の缶厚みは元の鋼板の厚みを残し、胴部分の缶厚みは元の鋼板よりも薄くなるように加工した。表1に、本発明の実施例1~4で使用した外装缶の胴部分および封口部分における缶厚みと、後述する比較例1・2で使用した外装缶のそれらとを併せて示す。

また、実施例1~4においては、電池を落下させたときに正極端子のへこみを 防ぐために、外装缶の正極端子部分1b(図1参照)も胴部分より缶厚が厚くな るように加工した。

次いで、電解法による二酸化マンガンと黒鉛と水とを92:5:3の割合(重量比)で混合した正極材料11.0gを、内径9.1 mm、外径13.3 mm、高さ43.0 mmの円筒状に加圧成形した正極を単3形アルカリ乾電池用の外装缶に挿入した。その後、外装缶の開口端から高さ方向において3.7 mmの位置にグループを施した。これは、後で封口体を挿入するときに封口体がグループの位置で支えられ、グループ位置より奥に押し込まれないようにするためである。さらに外装缶の内側、開口端から高さ方向において3.7 mmまでの部分に外装缶と封口体との密着性を良くすることを目的としてピッチを塗布した。なお、ピッチ塗布量は20mg以下であると耐漏液性が低下するが、それ以上であれば耐漏液性に差がないことを確

認している。

次に、厚み 100μ mのビニロンとレーヨンとからなる不織布を三重に重ねてコップ状に巻いたセパレータを先の円筒状正極の内側に装填し、これらに電解液として濃度 39%の水酸化カリウム水溶液1.5g をしみこませた。次いで、純度 99.0%、目開き 425μ mのふるいを通過し、目開き 75μ mのふるいを通過しなかった粉末亜鉛4.0g と濃度 39%の水酸化カリウム水溶液2.0g とポリアクリル酸ソーダ0.04g とを混練してなるペースト状の負極をセパレータの内部に充填した。

次いで、負極の集電を取るためのすずめっき真鍮製の負極集電棒を封口体のボス部に挿通して装着し、負極集電棒と負極端子板とをスポット溶接により接合した。この負極端子板をナイロン6-6(6,6ナイロン)製の封口体に装着し、これらを、先の正極および負極を充填した外装缶に装着した後、外装缶の開口端部の外側からスピニング方式によりかしめることにより単3形アルカリ乾電池を作成した。

<比較例1および比較例2>

外装缶の封口部分および胴部分における缶厚みを表1に示したように設定した こと以外は実施例1~4と同様にして単3形アルカリ乾電池を作成した。

〔耐漏液性試験〕

以上のようにして作成した各実施例および比較例に係る電池のうち、各々100個を、30分毎に−10℃と60℃の温度変化を繰り返す恒温槽に3日間保管して、保管後に外装缶と封口体との間から内部の強アルカリ液(電解液)が浸みだしてきていないかどうかを、アルカリ識別液のクレゾールレッド液を用いて調べた。表1にその結果を示す。

表 1

	胴部分の缶厚 (mn)	封口部の缶厚 (mm)	封口部厚/胴部厚	温度変化による漏液
実施例1	0. 18	0. 25	1. 40	なし
実施例 2	0. 16	0. 25	1. 56	なし
実施例 3	0. 16	0. 225	1. 41	なし
実施例 4	0. 15	0. 21	1. 40	なし
比較例 1	0. 18	0. 225	1. 25	100個中15個発生
比較例 2	0. 16	0. 21	1. 31	100個中17個発生

電解法による二酸化マンガンと黒鉛と水とを92:5:3 (重量比)で混合した正極材料11.0gを、内径9.1mm、外径13.3mm、高さ43.0mmの円筒状に加圧成形した正極を単3形アルカリ乾電池用の外装缶に挿入した。次に、外装缶の開口端から高さ方向において3.7mmの位置にグループを施した。これは、後で封口体を挿入するときに封口体がグループの位置で支えられ、グループ位置より奥に押し込まれないようにするためである。さらに外装缶の内側、開口端から高さ方向において3.7mmまでの部分に外装缶と封口体との密着性を良くすることを目的としてピッチを塗布した。

次に、厚み 100μ mのビニロンとレーヨンからなる不織布を三重に重ねてコップ状に巻いたセパレータを先の円筒状正極の内側に装填し、これらに電解液として濃度39%の水酸化カリウム水溶液1.5gをしみこませた。次いで、純度9.0%、目開き 425μ mのふるいを通過し、目開き 75μ mのふるいを通過しなかった粉末亜鉛4.0gと濃度39%の水酸化カリウム水溶液2.0gとポリアク

次いで、負極の集電を取るためのすずめっき真鍮製の負極集電棒を封口体のボス部の孔に挿通して装着し、負極集電棒と負極端子板(金属板)とをスポット溶接により接合した。ここで用いた負極端子板は図5に簡略化して示したタイプの金属板7で、その湾曲部78bの平均曲率半径rは0.6 mm、湾曲部分7cが形成されている角度範囲(θ_1)は150度、湾曲部78bが封口体6と接している角度範囲(θ_2)は120度である。これらの負極端子板は、厚さ0.4 mmのニッケルめっき鋼鈑を、打ち抜き・プレス加工することで作成した。この負極端子板をナイロン6-6製の封口体に装着し、これらを、先の正極および負極を充填した外装缶に装着した後、外装缶の閉口端部の外側からスピニング方式によりかしめることにより、図1に示したような単3形アルカリ乾電池を作成した。

なお、以上の実施例5および後述する実施例6・7ならびに比較例3~6においては、いずれも負極端子板にめっき鋼鈑を用いたが、これは加工が容易で耐食性が良いうえに廉価な材料であるためである。国内で販売されているアルカリ乾電池は、すべてこの種のめっき鋼鈑を使用している。また、この鋼鈑の厚みを0.4 mmとしたのは、鋼鈑の厚みが0.5 mm以上であれば原板から負極端子板を打ち抜く際に金型の摩耗が激しくコスト面で不利となるからである。

<実施例6>

金属板(負極端子板)の外周部における湾曲部分の平均曲率半径を0.8 mmとした以外は、実施例5と同様の単三形アルカリ乾電池を作成した。

<実施例7>

金属板(負極端子板)の外周部における湾曲部分の平均曲率半径を1.0 mmとした以外は、実施例5と同様の単三形アルカリ乾電池を作成した。

<比較例3>

図8に示すように金属板(負極端子板)7の外周部に湾曲部分や曲げ部分を設けず、金属板7の平坦な外周部と外装缶1とで封口体6を挟んでかしめたこと以外は、実施例5と同様にして単三形アルカリ乾電池を作成した。

<比較例4>

図9に示すように金属板(負極端子板)7の外周部に90度折り曲げられた曲 げ部分20を設け、この曲げ部分20と外装缶1とで封口体6を締め付けたこと 以外は、実施例5と同様にして単三形アルカリ乾電池を作成した。なお、この場合の曲げ部分20の外側のコーナーは微小な曲面となるが、この曲面の平均曲率 半谷rは0.3mmであった。

<比較例5>

金属板(負極端子板) 7の外周部における湾曲部78bの平均曲率半径rを1. 4mmとした以外は、実施例5と同様の単三形アルカリ乾電池を作成した。

<比較例6>

図10に示すように金属板(負極端子板)7の外周部に、内側に90度折り曲 げられてその外周端側をさらに外側に僅かに曲げられた曲げ部分30を設け、この曲げ部分30と外装缶1とで封口体6締め付けたこと以外は、実施例5と同様 にして単三形アルカリ乾電池を作成した。なお、この場合の曲げ部分30の外面側には、コーナー部を形成する第1の折曲面31と末端側の第2の折曲面32とが存在するが、これらの折曲面31・32の平均曲率半径rは、それぞれ0.3mm と0.4mmであった。

[耐漏液性試験]

以上のようにして作成した各実施例および比較例の電池のうち、各々100個を、30分毎に-10℃と60℃の温度変化を繰り返す恒温槽に3日間保管して、保管後に外装缶と封口体の間から内部の強アルカリ液が浸みだしてきていないかどうかを、アルカリ識別液のクレゾールレッド液を用いて調べた。表2にその結果を示す。

表 2

	金属板の 断面図	金属板の外周 に設けた湾曲 部分等の 平均曲率半径 (mm)	金属板の外周 に設けた湾曲 部分等の角度 の (度)	湾曲部分等 が封口体樹 脂と接して いる角度 θ ε (度)	-10℃/60℃の 恒温槽保管で 漏液した 電池の数 (100個あたり)
実施例 5	図 5	0. 6	150	120	0
実施例 6	図 5	0.8	150	120	0
実施例 7	図 5	1.0	150	120	0
比較例3	図 8	曲げ部分なし	_	_	100
比較例 4	図 9	0. 3	90	90	54
比較例 5	図 5	1. 4	150	120	24
比較例 6	図10	0.3と0.4	90と45	90と45	2

この表を見ればわかるように、本発明の実施例5~7で得られたアルカリ乾電池では、温度変化の激しい環境の下で一定期間保管した後においてもいずれも漏液が全く認められなかった。これに対して、比較例3で得られたアルカリ乾電池では、サンブルとして用いた100個すべてに液漏れが認められ、最も良好な耐漏液性を示した比較例6のアルカリ乾電池でも、サンブル100個のうち2個には液漏れが生じているのが認められた。

<実施例8>

電解法による二酸化マンガンと黒鉛と水とを所定の割合で混合してなる正極材料を円筒状に加圧成形して正極を作成し、この正極を単3形アルカリ乾電池用の外装缶に挿入した。次に、外装缶の開口端から高さ方向において3.7mmの位置にグループを施した。これは、後で封口体を挿入するときに封口体がグループの位置で支えられ、グループ位置より奥に押し込まれないようにするためである。さらに外装缶の内側、開口端から高さ方向において3.7mmまでの部分に外装缶と封口体との密着性を良くすることを目的としてピッチを塗布した。次に、コップ状に巻いたセパレータを先の円筒状正極の内側に装填し、これらに電解液をしみこませたのち、ペースト状の負極をセパレータの内部に充填した。

負極端子板には、本発明の実施例に係る電池用として、鍔面平坦部と端子面とのなす角度が8度であるもの(実施例8)と、4度であるもの(実施例9)とをそれぞれ使用し、比較例に係る電池用として鍔面平坦部と端子面とのなす角度が2度であるもの(比較例8)とをそれぞれ使用とした。この角度は、鍔面平坦部と端子面側面とのなす角度が大きくなる方向を正とした(図4参照)。先の図4に示した負極端子板は実施例8で使用したものであり、図11は比較例8で使用したものである。これらの図4・図11に示した負極端子板(金属板)7・307は、周囲に平均曲率半径が0.6mmで180度の湾曲部78b・378bが設けられているが、これは加工硬化により負極端子板の強度を増し、かしめ部分の強度を増加させる工夫であり、この湾曲部78b・378bが無いと負極端子板が封口体樹脂を押さえつける力が弱くなり、内部の強アルカリ電解液が外部に漏れやすくなるからである。

これらの負極端子板は、厚さ0.4mmのニッケルめっき鋼鈑を、打ち抜き・プレス加工することで作成した。この負極端子板に負極集電棒をスポット溶接して、ナイロン6-6(6,6ナイロン)製の封口体に装着し、これらを、先の正極および負極を充填した外装缶に装着した後、外装缶の開口端部の外側からスピニング方式によりかしめることにより、図1に示したような単3形アルカリ乾電池を各実施例および比較例ごとに、それぞれ100個作成した。

なお、本発明の実施例および比較例においては、いずれも負極端子板にめっき 鋼鈑を用いたが、これは加工が容易で耐食性が良いうえに廉価な材料であるため である。国内で販売されているアルカリ乾電池は、すべてこの種のめっき鋼鈑を 使用している。また、この鋼鈑の厚みを0.4 mmとしたのは、鋼鈑の厚みが厚いと 金型の摩耗が激しかったり鋼材の消費量が大きくなりコスト面で不利となるから である。

以上のようにして作成した電池を透過 X線で撮影し、負極端子板が封口前後で 高くなっているか低くなっていいるかを調べ、また高さを測定して高さの最大値 と最小値との差を求めた。結果を表 3 に示す。

表 3

	端子面とつば 面平坦部分の なす角度	封口前後で、マイナ ス端子板の高さが高 くなったものの率	封口前後で、マイナ ス端子板の高さが低 くなったものの率	封口後の電池の高さ の、最大のものと最 小のものの差
実施例8	8度	100%	0%	0.03mm
実施例 9	4度	100%	0%	0. 04mm
比較例7	2度	70%	30%	0. 47mm
比較例8	0度	61%	39%	0. 49mm

表3に示したように、端子面と鍔面平坦部に4度以上の傾斜を設けることで、 封口後の負極端子板は全てもとの高さより高くなるように変形し、その結果、電 池の高さのばらつきは比較例に比べて格段に抑制することができた。なお、端子 面と鍔面平坦部とのなす角度が4度より大きければ封口後に負極端子板の高さが 高くなるほうに統一されるが、この角度が大きすぎると負極端子板の高さが大き くなり、設計の自由度が減少するので20度以下が望ましい。

<実施例10>

本発明に係る樹脂製封口体の効果を確認するために、単三形アルカリ電池に使用する樹脂製封口体について、以下の実験を行った。この実験では、実施例10として図12に示すような6,6ナイロン製の封口体を使用し、比較例9として図13に示すような6,6ナイロン製の封口体を使用した。これらの図に記載した肉厚寸法の単位はmmである。

1. 実験で使用した解析装置:

3DCAD Pro-Engineerおよび構造解析ソフトPro-Mechanica (日本パラメトリックテクノロジー社製)を使用した。

2. 実施条件:

座標軸はr(封口体の半径方向)、 θ (封口体の周方向)、z(ボス部の軸方向)の極座標を使用した。

- (1) 拘束条件(図14参照);
- ① 負極集電棒の圧入を考慮し、封口体ボス部の内径をr外方向に0.05mm強制変位させた。

- ② スピニング封口時の横締めを考慮し、封口体外径をr内方向に0.19mm強制変位させた。
 - ③ 封口体ボス部上面は2方向固定、r方向・θ方向フリーとした。
 - ④ 負極端子板との接触部面は z 方向固定、 r 方向・ θ 方向フリーとした。
 - (2) 荷重条件;

封口体下面を6.5MPa、7.0MPa、7.5MPaで全面押圧した。

(3) 温度条件;

常温 (23℃) および高温 (150℃) でそれぞれ測定した。

(4) 寸法パラメータ;

図14に示したD部段差寸法(第1肉厚部分の肉厚)については、それぞれ0. 25 mm、0. 35 mm、0. 45 mmであるものを用意し、いずれが最適形状であるかを 検討した。

3. 測定および結果

電池内圧が上昇し、連結部の薄肉部分が破断する直前の変位および応力分布を 調べた。その結果、以下のことが分かった。

- (1) スピニング封口を考慮した場合の横締め時の変位・応力分布
- ① 変位;

実施例10および比較例9のいずれの封口体においても、最大変位は連結部に おける外周部側で起こっていた。

② 応力:

実施例10の封口体では、連結部における外周部側の付け根部分に設けた応力 吸収部で応力集中が起こっており、連結部には顕著な応力分布が見られなかった 。これに対して比較例9の封口体では逆に顕著な応力集中は無く、連結部全体で 応力を受け、連結部が全体的に変形しているのが見られた。また、応力吸収部を 設けなかった比較例9の封口体では、連結部におけるボス部側の付け根部分に設 けた防爆用の薄肉部分に応力が集中することが確認された。

- (2) 常温 (23℃) にて内圧6.5MPa作用時の変位・応力分布
- ① 変位;

実施例10の封口体では連結部中央から更にボス部側に最大変位0.24mmが起

こり、比較例9の封口体では連結部のほぼ中央に最大変位0.48mmが起こった。

② 応力;

実施例10および比較例9とも最大応力は連結部における防爆用の薄肉部分に 起こっていた。比較例9の封口体では、連結部の上面に設けられたリブの付け根 部分にも応力が分散する傾向があった。

- (3) 高温(150°C)にて内圧6.5MPa作用時の変位・応力分布
- ① 変位;

常温時と同様、実施例10の封口体では連結部中央から更にボス部側に最大変位0.91mmが起こり、比較例9の封口体では連結部のほぼ中央に最大変位1.90mmが起こった。

② 応力;

実施例10および比較例9とも最大応力は連結部における防爆用の薄肉部分に 起こっていた。比較例9の封口体では、連結部の上面に設けられたリブの付け根 部分にも応力が分散し、さらにくびれ形状に変形する傾向があった。

(4) 内圧上昇(安全弁作動圧増加)と連結部最大変位との関係

比較例9の封口体では、安全弁作動圧最大6.5 MPaにおいて高温時連結部最大変位が1.9 mmとなった。これに対し、実施例10の封口体では、内圧(安全弁作動圧)を7.5 MPaまで増加しても連結部最大変位が1.13 mmであり、高温時においても負極端子板との接触を回避防止できることが確認された。

(5) 第1肉厚部分の肉厚と変位の関係

内圧(最大安全弁作動圧)設定に依存することであるが、高温時に負極端子板 との接触を防止ために連結部の最大変位を1.2 mm以下にするには、第1肉厚部分 の肉厚を0.45 mmとする必要があることが確認できた。

4. 評価

以上の結果から次のような評価を行うことができる。

- (1) スピニング封口を考慮した場合の横締め時の変位・応力分布に関して 実施例10の封口体では連結部に横締めによる応力を吸収する応力吸収部を設 けたので、防爆用の薄肉部分への負担を軽減することができる。
 - (2) 内圧6.5 MPa作用時の変位・応力分布に関して

常温時(23℃)においては、実施例10および比較例9のいずれの封口体も安全弁が作動できる変位量である(封口体の連結部が負極端子板に接触するまでの変位量は1.2mm)。しかし、高温時(150℃)においては、比較例9の封口体で連結部の最大変位量が1.9mmであり、安全弁が作動する前に封口体が負極端子板に接触する。また、連結部のくびれ形状から、連結部の肉厚の薄さにより伸びが生じると考えられる。これらの点から、高温時に安全弁が作動せず、封口体がドーム状になるものが存在すると考えられる。これに対して実施例10の封口体では、連結部の最大変位量が0.91mmであり、封口体が負極端子板に接触する前に安全弁が作動すると推定できる。

(3) 過放電放置時の封口体陥没破断に関して

過放電放置時の封口体陥没破断の主要因として、封口体連結部の薄肉と薄肉に 伴う連結部の変形量が大きい点が挙げられるが、上記の実験結果から、比較例9 に比べて連結部を厚肉化した実施例10の封口体によれば連結部の変形量を減少 させることができる。また、連結部の内部応力について実施例10の封口体と比 較例9の封口体とを比較すると、実施例10の封口体では比較例9の封口体の約 60%の内部応力に抑えることができる。したがって、実施例10の封口体では 、このような連結部の内部応力の低減によっても過放電放置時の封口体破断を解 消することができる。

(4) 安全弁作動圧の改善および封口体の形状に関して

上記の実験では封口体連結部の変位・応力分布は主に連結部の肉厚に依存すると考え、D部段差寸法(第1肉厚部分の肉厚)をバラメータとして解析を行った。封口体連結部が負極端子板に接触するまでの変位量が1.2mmであることを考慮すると、安全弁作動圧が最大6.5MPaである現行封口体(比較例9)の仕様ではD部段差寸法を0.35mmまで薄くすることができるが、安全弁作動圧最大設定値を7.0MPaにすることは不可能である。安全弁作動圧最大設定値を改善するには、実施例10の封口体におけるようにD部段差寸法を0.45mmにする必要がある.